

特願2002-056225

ページ: 1/

(B)20301140188



第1号証

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-48582

(P2001-48582A)

(43) 公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	7-13-1 (参考)
C03C 10/12		C03C 10/12	4G082

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全7頁)

(21) 出願番号	特願平11-219080	(71) 出願人	000232249 日本電気硝子株式会社 滋賀県大津市晴風2丁目7番1号
(22) 出願日	平成11年8月2日 (1999.8.2)	(72) 発明者	堀谷 成俊 滋賀県大津市晴風2丁目7番1号 日本電 気硝子株式会社内
		(72) 発明者	山田 宙行 滋賀県大津市晴風2丁目7番1号 日本電 気硝子株式会社内
		(72) 発明者	坂本 明彦 滋賀県大津市晴風2丁目7番1号 日本電 気硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Li2O-Al2O3-SiO2系結晶化ガラス及び結晶性ガラス

(57) 【要約】

【課題】 As, D, 使用量を削減しても、従来品と同
等以上の耐湿性やガラス特性を有する Li, O-Al,
O, -SiO₂ 系結晶化ガラスを提供する。

【解決手段】 重量百分率で SiO₂ 60~75%、
Al₂O₃ 17~27%、Li₂O 8~5%、Mg
O 0~0.9%、ZnO 0~0.9%、BaO
0.3~5%、Na₂O 0~8%、K₂O 0~3
%、TiO₂ 0~4%、ZrO₂ 1~4%、P₂O
₅ 0~4%、Sb₂O₃ 0.05~2%、MgO+
ZnO 0~0.9%、Na₂O+K₂O 0~4%の
組成を有することを特徴とする。

BEST AVAILABLE COPY

特願2002-056225

ページ: 2/

(2)

特開2001-48582

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量百分率でSiO₂ 80～75%、Al₂O₃ 17～27%、Li₂O 3～5%、MgO 0～0.9%、ZnO 0～0.9%、BaO 0.3～5%、Na₂O 0～3%、K₂O 0～3%、TiO₂ 0～4%、ZrO₂ 1～4%、P₂O₅ 0～4%、Sb₂O₃ 0.05～3%、MgO+ZnO 0～0.9%、Na₂O+K₂O 0～4%の組成を有することを特徴とするLi₂O-Al₂O₃-SiO₂系結晶性ガラス。

【請求項2】 重量百分率でSiO₂ 80～75%、Al₂O₃ 17～27%、Li₂O 3～5%、MgO 0～0.9%、ZnO 0～0.9%、BaO 0.3～5%、Na₂O 0～3%、K₂O 0～3%、TiO₂ 0～4%、ZrO₂ 1～4%、P₂O₅ 0～4%、Sb₂O₃ 0.05～2%、MgO+ZnO 0～0.9%、Na₂O+K₂O 0～4%の組成を有することを特徴とするLi₂O-Al₂O₃-SiO₂系結晶性ガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、Li₂O-Al₂O₃-SiO₂系結晶性ガラス及び結晶性ガラスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より、石炭ストーブ、薪ストーブ等の前面窓、カラーフィルタ・やイメージセンサー用基板等のハイトク製品用基板、電子部品焼成用セッター、電子レンジ用部材、電磁調理用トッププレート、防火戸用窓ガラス等の材料として、Li₂O-Al₂O₃-SiO₂系結晶性ガラスが用いられている。例えば特公昭99-21049号公報、特公昭40-20182号公報、特開平1-30884号等には、主結晶としてβ-石英固溶体(Li₂O-Al₂O₃-nSiO₂、[ただしn≧2])やβ-スズボクセン固溶体(Li₂O-Al₂O₃-nSiO₂、[ただしn≧4])を析出させるLi₂O-Al₂O₃-SiO₂系結晶性ガラスが開示されている。

【0003】 上記したLi₂O-Al₂O₃-SiO₂系結晶性ガラスは、熱膨張係数が低く、機械的強度も高いため、優れた熱的特性を有している。また結晶化工程における熱処理条件を変更することによって析出結晶を変化させることができるため、同一組成の原ガラスから透明な結晶性ガラス(β-石英固溶体が析出)と白色不透明な結晶性ガラス(β-スズボクセン固溶体が析出)の両方を製造することが可能であり、用途に応じて使い分けることができる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、この種の結晶性ガラスを製造する場合、1400℃を超える高温で

溶融する必要がある。このためガラスバッチに添加される清澄剤には、高温溶融時に清澄ガスを多量に発生させることができるAs₂O₃が使用されている。バッチ溶融において、原料中のAs₂O₃は400～500℃でAs₂O₃に酸化された後、1200～1800℃で再びAs₂O₃に還元され、酸素ガスを放出する。この酸素ガスがガラス中の溶に拡散することにより、泡の拡大、浮上促進が起こり、泡が除去される。As₂O₃は、この作用により、ガラスの清澄剤として広く使用されており、特に高温溶融が必要なLi₂O-Al₂O₃-SiO₂系結晶性ガラスの清澄剤として非常に有効である。

【0005】 またAs₂O₃は清澄効果のみならず、結晶化促進の効果もあり、この種の結晶性ガラスにおいて所望の特性を得る上で必要な成分であることが分かっている。

【0006】 ところがAs₂O₃は毒性が強く、ガラスの製造工程や廃ガラスの処理時等に環境を汚染する可能性があり、使用量の削減が望まれている。しかしなが

ら、単純にAs₂O₃を削減すると、清澄性や結晶性が低下するため、As₂O₃削減前と同様の清澄性やガラス特性が得られない。

【0007】 本発明の目的は、As₂O₃の使用量を削減しても、従来品と同等以上の清澄性やガラス特性を有するLi₂O-Al₂O₃-SiO₂系結晶性ガラスと、その原ガラスであるLi₂O-Al₂O₃-SiO₂系結晶性ガラスを提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明のLi₂O-Al₂O₃-SiO₂系結晶性ガラスは、重量百分率でSiO₂ 80～75%、Al₂O₃ 17～27%、Li₂O 3～5%、MgO 0～0.9%、ZnO 0～0.9%、BaO 0.3～5%、Na₂O 0～3%、K₂O 0～3%、TiO₂ 0～4%、ZrO₂ 1～4%、P₂O₅ 0～4%、Sb₂O₃ 0.05～2%、MgO+ZnO 0～0.9%、Na₂O+K₂O 0～4%の組成を有することを特徴とする。

【0009】 また本発明のLi₂O-Al₂O₃-SiO₂系結晶性ガラスは、重量百分率でSiO₂ 80～75%、Al₂O₃ 17～27%、Li₂O 3～5%、MgO 0～0.9%、ZnO 0～0.9%、BaO 0.3～5%、Na₂O 0～3%、K₂O 0～3%、TiO₂ 0～4%、ZrO₂ 1～4%、P₂O₅ 0～4%、Sb₂O₃ 0.05～2%、MgO+ZnO 0～0.9%、Na₂O+K₂O 0～4%の組成を有することを特徴とする。

【0010】

【作用】 本発明のLi₂O-Al₂O₃-SiO₂系結晶性ガラスは、主結晶としてβ-石英固溶体又はβ-スズボクセン固溶体を析出する。これらの結晶が析出する

(1)

特願2001-48582

ことにより、 $-10 \sim 10 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 程度 ($30 \sim 70^\circ\text{C}$) の低い熱膨張係数を有し、機械的強度が高い結晶化ガラスとなる。なお主成分として不安定な β -石英固溶体を析出させると透明な結晶化ガラスとなり、さらに高温で処理して安定な β -スボジュメン固溶体に移移させると内色不透明な結晶化ガラスとなる。

【0011】本発明の結晶化ガラスは、 As_2O_3 の代替成分として Sb_2O_3 を使用する。 Sb_2O_3 は、溶融雰囲気中400℃付近で Sb_2O_3 に酸化され、1000℃以上の高温域で Sb^{5+} イオンの還元酸化による化学反応により、多量の酸素ガスを放出する。この放出される酸素ガスが、ガラス中の溶存泡に拡散して泡径を大きくし、浮上させて泡を除去するため、ガラスを清澄させることができる。また Sb_2O_3 は、 As_2O_3 と同様に結晶化促進の効果があることも本発明者等の調査により明らかになった。

【0012】ただし Sb_2O_3 は、 As_2O_3 よりも不純物着色（本発明では、 TiO_2 存在下での Fe_2O_3 の不純物着色）を低減しやすいため、単純に As_2O_3 を Sb_2O_3 で代替するだけではガラスの着色が起こる。本発明者等の検討の結果、アルカリ金属酸化物（ Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O ）、アルカリ土類酸化物（ MgO 、 CaO 、 BaO ）、二価金属酸化物（ ZnO ）といったフラックス成分が減少すると、ガラスの塩基度が下がり、不純物着色が低減されること、特に MgO 、 ZnO のように、析出結晶である β -石英固溶体や β -スボジュメン固溶体に取り込まれる成分を減少させると、析出結晶量の低下によって、ガラス相中の不純物の濃縮が緩和され、不純物着色が大幅に抑制されることが分かった。そこで本発明では、 As_2O_3 を Sb_2O_3 で代替すると同時に、 MgO や ZnO の含有量を低減させることを特徴とする。

【0013】また Sb_2O_3 の清澄効果及び結晶化促進効果は、 As_2O_3 と比べると小さい。 Sb_2O_3 含有量を増大させるとその効果は大きくなるが、前述の通り、 Sb_2O_3 は As_2O_3 よりも不純物着色を増大させる作用が強いので、十分な効果が得られるまで Sb_2O_3 の含有量を増やすことができない。そこで本発明者等はさらに検討を重ねた結果、 BaO に Sb_2O_3 の清澄効果を向上させる働きがあり、両者を併用することによって Sb_2O_3 からの酸素ガスが密閉に効果的に作用し、 As_2O_3 と同様の清澄効果が得られることを見出した。これは BaO が、①水ガラス原料の溶解を促進し、清澄時間を短縮させる、②ガラス融液の粘度を低下させて清澄ガスの拡散速度を高め、泡の拡大を速める、という働きがあるためと考えられる。しかも BaO には、 Sb_2O_3 の清澄効果を向上させるという効果のみならず、粘性低下による結晶性向上効果を有していることが分かった。なお上述した BaO の効果については、 MgO 、 ZnO 、 Na_2O 、 K_2O にも認められる。と

ころが、 MgO や ZnO は不純物着色を強めるために、また Na_2O や K_2O は添加量に対する熱膨張係数の増大が著しいために、これらの成分は清澄性や結晶性を向上させるのに十分な量を添加することができない。そこで本発明では、上記効果を得るための必須成分として BaO を特定量含有することを特徴とする。

【0014】次に本発明において組成範囲を限定した理由を述べる。

【0015】 SiO_2 はガラスの骨格を形成するとともに結晶を構成する成分であり、その含有量は60～75%、好ましくは60～71%である。 SiO_2 が60%より少ないと熱膨張係数が大きくなりすぎ、75%より多いとガラス熔融が困難になる。

【0016】 Al_2O_3 はガラスの骨格を形成するとともに結晶を構成する成分であり、その含有量は17～27%、好ましくは17～24%である。 Al_2O_3 が17%より少ないと化学的耐久性が低下し、またガラスが失透し易くなる。一方、27%より多いとガラスの粘度が大きくなりすぎてガラス熔融が困難になる。

【0017】 Li_2O は結晶構成成分であり、結晶性に大きな影響を与えると同時に、ガラスの粘性を低下させる働きがあり、その含有量は3～6%、好ましくは3～4.8%である。 Li_2O が3%より少ないとガラスの結晶性が弱くなり、熱膨張係数が大きくなりすぎる。また透明結晶化ガラスの場合には結晶物が白濁し易くなり、白色結晶化ガラスの場合には白色度低下が顕著になりやすくなる。一方、5%より多いと結晶性が強くなりすぎ、ガラスが失透したり、不安定な β -石英固溶体が得られなくなって結晶物が白濁し、透明結晶化ガラスを得ることができなくなる。

【0018】 MgO 及び ZnO の含有量はそれぞれ0～0.9%、好ましくはそれぞれ0～0.7%である。 MgO 及び ZnO がそれぞれ0.9%より多いと結晶性が強くなり、析出結晶量が多くなって不純物着色が強くなりすぎる。

【0019】また MgO と ZnO の含有量は、0～0.9%、好ましくは0～0.7%に制限される。これらの成分の含有量が0.9%を超えると結晶量が増え、不純物着色が著しく強くなる。なお同量では比較すると、 MgO は ZnO よりもモル数が大きく、不純物着色への影響が大きいため、より不純物着色を抑制したい場合には、 ZnO に比べて MgO の含有量を少なくすることが好ましい。

【0020】 BaO は清澄性を高めたり、結晶性を強める効果があり、その含有量は0.3～5%、好ましくは0.5～4%である。 BaO が0.3%より少ないと清澄性が弱くなり、また結晶性が弱くなって所望の特性を得ることができなくなる。一方、5%より多いと結晶の析出を阻害するために十分な結晶量を得られず、熱膨張係数が大きくなりすぎる。さらに透明結晶化ガラスを得

5

る場合には結晶物が白濁し易くなる。

【0021】 Na_2O 及び K_2O の含有量はそれぞれ0～3%、好ましくはそれぞれ0～2%である。 Na_2O 及び K_2O がそれぞれ8%より多いと結晶性が弱くなって十分な結晶量が得られず、また熱膨張係数が大きくなりすぎる、さらに透明結晶化ガラスを得る場合には結晶物が白濁し易くなる。

【0022】また Na_2O と K_2O の含量は、0～4%、好ましくは0～3%に制限される。これらの成分の含量が4%を超えると熱膨張係数が大きくなりすぎる、さらに透明結晶化ガラスを得る場合には結晶物が白濁し易くなる。

【0023】 TiO_2 は核形成剤であり、その含有量は0～4%、好ましくは0～3%である。 TiO_2 が4%より多くなると不純物着色が著しくなる。

【0024】 ZrO_2 は核形成剤であり、その含有量は1～4%、好ましくは1～3.5%である。 ZrO_2 が1%より少ないと結晶性が弱くなって十分な結晶量が得られず、4%より多いとガラス熔融が困難になるとともに、ガラスの欠透性が強くなる。

【0025】 P_2O_5 はガラスの結晶性を向上させるための成分であり、その含有量は0～4%、好ましくは0～3%である。 P_2O_5 が4%より多いと熱膨張係数が大きくなりすぎる、また透明結晶化ガラスを得る場合には結晶物が白濁し易くなる。

【0026】 Sb_2O_3 の含有量は0.05～2%、好ましくは0.1～1.5%である。 Sb_2O_3 が0.05%より少ないと、析出効果や結晶化促進効果を得ることができず、2%を超えると不純物着色が著しくなる。

【0027】また本発明の結晶化ガラスにおいて、析出性や結晶性に大きな影響を与える BaO と Sb_2O_3 は、重量%で $\text{BaO}/\text{Sb}_2\text{O}_3$ の比が0.2～10、特に0.3～9の範囲になるように調整することが好ましい。この値が0.2より小さいと、十分な析出効果や結晶化促進効果を得ることが難しくなり、逆に10を超えると結晶性が低くなるため十分な結晶量が得られず、所望の特性を得ることが難しくなる。

【0028】同様に、析出性や結晶性に大きな影響を与える Li_2O と Sb_2O_3 は、これらの含量が4～8%、特に4.2～5.8%の範囲になるように調整することが好ましい。この値が4より小さいとガラスの結晶性が弱くなり、透明結晶化ガラスの白濁や白色結晶化ガラスの白色度低下が顕著になる。逆に8%より大きくなると結晶性が強くなりすぎ、不安定な β -石英固溶体が多量に生成して結晶物が白濁し、透明結晶化ガラスを得ることが困難になる可能性がある。

【0029】さらに本発明の結晶化ガラスは、上記以外にも種々の成分を添加することが可能である。

【0030】例えば、析出効果や結晶化促進効果により、向上させるために SnO_2 を0.8%まで、好ましくは

(4)

特願2001-48582

6

0.6%まで添加することが可能である。 SnO_2 は、 Sb_2O_3 より高温域で吸着を放出し、析出剤として機能する、また TiO_2 や ZrO_2 とともに ZrO_2 、 $-\text{TiO}_2$ 、 $-\text{SnO}_2$ 系結晶核を形成するため、核形成剤の機能も有している。しかし Sb_2O_3 や As_2O_3 に比べて不純物着色を起こしやすく、上記範囲を超えて添加すると着色が著しくなって好ましくない。また析出剤として Cl を添加することも可能であるが、1%を超えると化学耐久性が劣化して好ましくない。これら以外の析出剤も添加可能であるが、その添加量は特性に影響を及ぼさない範囲に制限する必要がある。なお析出効果や結晶化促進効果を補完するために As_2O_3 を0.8%程度まで添加することもできるが、その使用量は極力少なくすべきであり、できれば使用しないことが望ましい。

【0031】また Fe_2O_3 等の着色剤を0.1%まで添加することもできる。

【0032】上記組成を有する本発明の $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラスは以下のようにして製造することができる。

【0033】まず重量百分率で SiO_2 60～75%、 Al_2O_3 17～27%、 Li_2O 3～5%、 MgO 0～0.9%、 ZnO 0～0.8%、 BaO 0.3～5%、 Na_2O 0～3%、 K_2O 0～3%、 TiO_2 0～4%、 ZrO_2 1～4%、 P_2O_5 0～4%、 Sb_2O_3 0.05～2%、 $\text{MgO}+\text{ZnO}$ 0～0.9%、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0～4%の組成を有するように原料を配合する。なお必要に応じてさらに SnO_2 、 Cl 、 Fe_2O_3 等を添加してもよい。

【0034】次に配合したガラス原料を1550～1750℃で4～20時間溶融した後、成形し、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶性ガラスを得る。

【0035】続いてこの結晶性ガラスからなる成形体を700～800℃で1～4時間保持して核形成を行い、透明な結晶化ガラスとする場合は800～950℃で0.5～3時間熱処理して β -石英固溶体を析出させる。また白色不透明な結晶化ガラスとする場合は核形成後に1050～1250℃で0.5～2時間熱処理して β -スポンジメン固溶体を析出させればよい。

【0036】なお得られた結晶化ガラスは、切断、研磨、削げ加工等の後加工を施したり、表面に塗付け等を施して種々の用途に供される。

【0037】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明の $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系結晶化ガラスを説明する。

【0038】表1、2は本発明の実施例（試料No. 1～10）及び比較例（試料No. 11、12）を示している。なお試料No. 11は従来品である。

【0039】

60

【表1】

	組成例					
	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	63.9	64.9	67.7	67.1	63.0	66.5
Al ₂ O ₃	22.0	24.0	21.0	20.1	18.5	22.5
Li ₂ O	4.4	4.5	4.1	3.9	4.3	4.0
MgO	-	0.3	0.5	0.5	0.1	0.4
ZnO	0.4	0.4	0.3	-	0.1	-
B ₂ O ₃	2.3	3.0	1.0	2.1	1.0	0.8
Na ₂ O	0.5	0.5	-	0.7	0.5	-
K ₂ O	0.5	0.5	-	0.7	0.4	0.3
TiO ₂	1.7	0.5	1.4	2.2	1.2	0.8
FeO _x	2.1	1.3	1.6	1.8	1.6	2.0
P ₂ O ₅	0.9	0.9	1.0	-	1.2	1.0
Bi ₂ O ₃	0.5	0.5	1.0	0.5	1.0	1.0
As ₂ O ₃	-	0.4	-	0.5	-	-
SnO ₂	-	-	0.4	0.3	0.2	-
Cl	-	0.3	0.1	-	0.3	0.1
MgO+ZnO	0.4	0.7	0.7	0.6	0.5	0.4
Na ₂ O+K ₂ O	1.1	0.9	0.0	1.4	1.2	0.9

【0040】

【表2】

(5)

特願2001-48582

8

	組成例					
	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	64.8	67.7	60.3	68.0	63.8	65.8
Al ₂ O ₃	19.0	19.2	18.0	17.5	21.1	21.1
Li ₂ O	4.5	4.5	4.3	4.5	4.2	4.3
MgO	-	0.4	0.3	0.3	0.5	0.5
ZnO	-	0.2	0.3	0.1	1.0	1.0
B ₂ O ₃	4.3	0.5	1.7	2.4	-	-
H ₂ O	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
K ₂ O	0.5	0.5	-	0.9	0.8	0.3
TiO ₂	2.2	1.3	1.1	1.3	1.9	1.9
FeO _x	2.0	2.0	2.4	2.3	2.0	2.3
P ₂ O ₅	1.3	1.7	1.3	0.5	1.4	1.4
Bi ₂ O ₃	1.3	1.2	0.7	1.0	-	1.0
As ₂ O ₃	-	-	-	-	1.0	-
SnO ₂	-	-	-	-	-	-
Cl	-	-	0.1	-	-	-
MgO+ZnO	0.0	1.6	0.6	0.7	1.5	1.5
K ₂ O+Na ₂ O	0.7	1.0	0.8	0.8	0.9	0.9

【0041】各試料は次のようにして調製した。

【0042】まず表の組成を有するガラスとなるように各原料を酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、硝酸塩等の形態で調合し、均一に混合した後、白金坩堝を用いて電気炉で1550～1650℃で8～20時間溶解した。次いで熔融ガラスをカーボン定盤上に流しだし、ステンレスローラーを用いて5mmの厚さに成形し、さらに徐冷炉を用いて室温まで冷却した。このガラス成形体を乾燥箱に入れ、各々次に述べる2つのスケジュールで熱処理を行って結晶化した後、冷却した。

【0043】(1) 核形成: 780℃-2時間 → 結晶成長: 900℃-3時間

(2) 核形成: 780℃-2時間 → 結晶成長: 1150℃-1時間

なお昇温速度は、室温から核形成温度までを300℃/h、核形成温度から結晶成長温度までを100～200℃/hとした。

【0044】得られた各試料について、主結晶、外観、熱膨張係数、結晶性、不純物着色及び清浄性について評価した。結果を表3、4に示す。なお表中の「β-Q」はβ-石英固溶体を、「β-S」はβ-スボジューメン固溶体をそれぞれ表している。

【0045】

【表3】

	実 験 例					
	1	2	3	4	5	6
組成	5Q	β-Q	β-Q	β-Q	β-Q	β-Q
外観	透明	透明	透明	透明	透明	透明
屈折率 (n_D^{20})	1	1	-1	-1	-2	-3
結晶性	○	○	○	○	○	○
耐熱性	○	○	○	○	○	○
組成	β-Q	β-Q	β-Q	β-Q	β-Q	β-Q
外観	透明	透明	透明	透明	透明	透明
屈折率 (n_D^{20})	17	14	12	14	11	9
結晶性	○	○	○	○	○	○
耐熱性	○	○	○	○	○	○
組成	4	3	3	1	2	3

【0048】

【表4】

	実 験 例					
	7	8	9	10	11	12
組成	β-Q	β-Q	β-Q	β-Q	β-Q	β-Q
外観	透明	透明	透明	透明	透明	透明
屈折率 (n_D^{20})	0	-4	-4	-2	-3	-4
結晶性	○	○	○	○	○	×
耐熱性	○	○	○	○	○	×
組成	β-Q	β-Q	β-Q	β-Q	β-Q	β-Q
外観	透明	透明	透明	透明	透明	透明
屈折率 (n_D^{20})	14	9	8	8	11	10
結晶性	○	○	○	○	○	×
耐熱性	○	○	○	○	○	×
組成	1	1	8	8	1	12

(6)

特願2001-48682

10

【0047】その結果、スケジュール(1)の熱処理で得られた各試料は、主結晶としてβ-石英固溶体を析出しており、無色透明の外観を呈し、30~750℃における熱膨張係数が $-4 \sim -1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であった。また、スケジュール(2)の熱処理で得られた各試料は、主結晶としてβ-スポンジソノン固溶体を析出しており、白色不透明の外観を呈し、30~750℃における熱膨張係数が $8 \sim 17 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であった。また何れの試料も結晶性が良好で、不純物着色がなく、耐熱性について従来品(試料No. 11)と同等であった。

10

【0048】これに対して比較例であるNo. 12は、As、O、とSb、O、を単純に置換しただけのものであるため、耐熱性及び結晶性が不十分であり、また不純物着色が認められた。

【0049】なお主結晶はX線回折装置を用いて評価した。熱膨張係数は、結晶化ガラス試料を50mm×5mm×0.5mmの無垢棒に加工し、30~750℃の温度域での平均熱膨張係数を測定した。結晶性は、結晶性低下によるクラックや表面割れ等の異常が結晶化後に認められる

20

かどうかを評価し、異常がないものを「○」、異常が認められたものを「×」として表した。不純物着色については、結晶化ガラス試料を従来品(試料No. 11)と比較し、色が変わらないものを「○」、色が濃いものを「×」で示した。耐熱性は、ガラス原料を1550~1650℃で4~8時間熔融し、ロール成型して試料を作製した後、試料中の気泡を計数し、100g当たりの泡数を算出した。

【0050】

30

【発明の効果】以上説明したように、本発明のLi、O-A1、O、-SiO₂系結晶化ガラスは、As、O、を削減しても、従来品と同等以上の耐熱性及びガラス特性を有しており、石油ストーブ、薪ストーブ等の前面窓、カラーフィルターやイメージセンサー用基板等のハイテク製品用基板、電子部品成型用セッター、電子レンジ用棚板、電磁調理器用トッププレート、防火戸用窓ガラス等の材料として好適である。

【0051】また本発明のLi、O-A1、O、-SiO₂系結晶性ガラスを用いれば、上記した結晶化ガラスを容易に作製することが可能である。

特願2002-056225

ページ: 7/E

(7)

特願2001-48582

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G062 AA11 BB01 BB06 DA06 DA07
DB04 DC01 DB01 DD02 DD03
DE01 DE02 DF01 EA03 EB01
EB02 EB03 EC01 EC02 EC03
ED01 ED02 EE01 EF01 EG02
EG03 FA01 FB01 FB02 FB03
FC03 FD01 FE01 FF01 FG01
FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01
GA10 GB01 GC01 GD01 GE01
HH01 HH03 HH05 HH07 HH09
HH11 HH13 HH15 HH17 HH20
JJ01 JJ03 JJ04 JJ05 JJ07
JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07
KK10 LL01 LL03 LL05 LL07
NN33 OO02 OO10

特願 2002-056225

ページ: 1/

(B)20301140188



第 2 号 証

ガラスハンドブック

作 花 濟 夫
境 野 照 雄
高 橋 克 明
編 集

朝 倉 書 店

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.